

INK JET RECORDING MEDIUM

Patent number: JP2002283699
Publication date: 2002-10-03
Inventor: NAKAJIMA AKIHISA; UEDA EIICHI; ONUMA KENJI;
KURACHI IKUO
Applicant: KONISHIROKU PHOTO IND
Classification:
- international: **B41J2/01; B41M5/00; C08F8/12; C08F8/28;
C08F10/02; C08F18/08; B41J2/01; B41M5/00;
C08F8/00; C08F10/00; C08F18/00; (IPC1-7): B41M5/00;
B41J2/01; C08F8/12; C08F8/28; C08F10/02; C08F18/08**
- european:
Application number: JP20010082665 20010322
Priority number(s): JP20010082665 20010322

Report a data error here

Abstract of JP2002283699

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink jet recording medium capable of coating and manufacturing in a water series and being not liable to adhere a fingerprint and having a high water resistance. **SOLUTION:** The ink jet recording medium comprises an ink jet image acceptive layer containing a compound represented by formula (1) as at least its constituent unit, wherein R is a fatty acid group or an aromatic group, a, b and c are each a value to become $0.05 < 2c/(a+b+2c) < 0.32$ by a molar ratio.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-283699

(P2002-283699A)

(43) 公開日 平成14年10月3日 (2002.10.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B 2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		C 0 8 F 8/12	2 H 0 8 6
C 0 8 F 8/12		8/28	4 J 1 0 0
8/28		10/02	
10/02		18/08	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-82665(P2001-82665)

(22) 出願日 平成13年3月22日 (2001.3.22)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 中島 彰久

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 上田 栄一

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 大沼 憲司

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録媒体

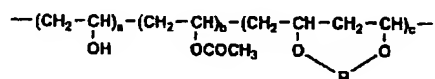
(57) 【要約】

【課題】 水系で塗布製造でき、しかも、指紋の付きにくく、かつ耐水性の高いインクジェット記録媒体を提供する。

【解決手段】 支持体上のインクジェット受像層中に、下記一般式(1)を少なくともその構成単位として有することを特徴とするインクジェット記録媒体。

【化1】

一般式(1)

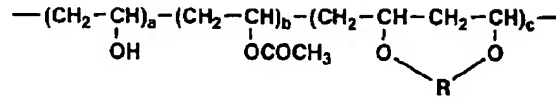


【式中、Rは、脂肪族基又は芳香族基を表し、a、b、cはそれぞれ、mol比で
 $0.05 < 2c / (a + b + 2c) < 0.32$
となる値である。】

【特許請求の範囲】

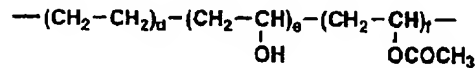
【請求項1】 支持体上のインクジェット受像層中に、
下記一般式(1)を少なくともその構成単位として有す*

一般式(1)



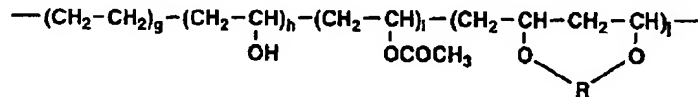
〔式中、Rは、脂肪族基又は芳香族基を表し、a、b、
cはそれぞれ、mol比で
 $0.05 < 2c / (a + b + 2c) < 0.32$
となる値である。〕

【請求項2】 支持体上のインクジェット受像層中に、※
一般式(2)



〔式中、d、e、fは、0以外の任意の数を表す。〕
【請求項3】 一般式(2)のdの値が1~24mol
%であることを特徴とする請求項2記載のインクジェッ
ト記録媒体。

【請求項4】 支持体上のインクジェット受像層中に、★
一般式(3)



〔式中、Rは、脂肪族基又は芳香族基を表し、gは0以
外の任意の数であり、h、i、jはそれぞれ、mol比
で
 $0.05 < 2j / (h + i + 2j) < 0.32$
となる値である。〕

【請求項5】 一般式(3)のgの値が1~24mol
%であることを特徴とする請求項4記載のインクジェッ
ト記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、画像プリンターや
印字プリンター等に用いられるインクジェット記録媒体
に関し、更に詳しくは、特定のポリビニルアルコール系
樹脂を含有するインク受容性被覆層を設けることで、高
湿保存による記録画像のにじみを防止すると共に、指で
触っても指紋跡が残りにくいインクジェット記録媒体に
関する。

【0002】

【従来の技術】コンピューターやワードプロセッサの
出力プリントとして、ワイヤードット方式、感熱昇華転

*ることを特徴とするインクジェット記録媒体。

【化1】

10※ 下記一般式(2)を少なくともその構成単位として有す
る化合物を有することを特徴とするインクジェット記録
媒体。

【化2】

20★ 下記一般式(3)を少なくともその構成単位として有す
る化合物を有することを特徴とするインクジェット記録
媒体。

【化3】

写方式、感熱溶融転写方式、電子写真方式、インクジェ
ット方式など色々な記録方式が開発されてきている。中
でもインクジェットプリンタは、記録の鮮明さ、音の静
かさ、カラー化の容易さなどの特徴を有するため、近年
その普及はますます増大している。

【0003】さらに、インクジェット記録は急速に画質
が向上してきており、写真画質に迫りつつある。この様
な写真画質をインクジェット記録で達成するために、記
録媒体の面でも改善が進んでおり、高平滑性の支持体上
に微小な空隙層を設けた記録媒体はインク吸収性及び乾
燥性に優れていることから、もっとも写真画質に近いも
のの一つになりつつある。

【0004】このような高画質化に伴い、記録媒体に要
求される特性も一段と高まり、特に支持体が非吸水性支
持体で、その上にインクジェット受像層が設けられてい
るインクジェット記録媒体はインクジェット記録時に支
持体が高い平滑性を維持するので高品位のプリントが得
られ、好ましい。

【0005】ところで、インクジェット記録において
は、通常、水溶性染料を含む水性インクが色材として用

いられる。このために、水溶性インクになじむ様にインクジェット受像層のバインダーとしては、親水性ポリマー、特にポリビニルアルコールが一般に用いられる。これは、水溶性樹脂を用いることで、塗布溶剤として水を使用できるため、溶剤系樹脂のように有機溶剤を使用しないため、インクジェット記録材料を製造する製造所の作業環境等の問題を含まないという利点もある。しかしながら、親水性樹脂を用いるために、記録媒体の表面をさわった場合に、指紋が付いたり、また、水溶性インクを使用して記録用媒体上に形成した文字・画像などが、耐水性、耐湿性（高温高湿に放置しても変色・褪色しない）に劣っているという課題があった。

【0006】近年、インクジェットプリンタが安価になり、その鮮明性や色彩性が身近なものとなるに従い、水系で塗布でき、さらに記録画像の耐水性やインクジェット記録媒体の保存性などの諸特性に対する要求は次第に高く、厳しくなる一方である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、水系で塗布製造でき、しかも、指紋の付きにくく、かつ耐水性の高いインクジェット記録媒体を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、インクジェット記録媒体について種々の検討を重ねた結果、バインダーであるポリビニルアルコール系水溶性樹脂の主鎖を疎水化したり、側鎖の水酸基を疎水基で変性したりすることでこれらの課題に対して極めて効果的であることを見出した。即ち、本発明の上記目的は、以下の構成によって達成された。

【0009】1. 支持体上のインクジェット受像層中に、上記一般式(1)を少なくともその構成単位として有することを特徴とするインクジェット記録媒体。

【0010】2. 支持体上のインクジェット受像層中に、上記一般式(2)を少なくともその構成単位として有する化合物を有することを特徴とするインクジェット記録媒体。

【0011】3. 一般式(2)のdの値が1~24mol%であることを特徴とする前記2記載のインクジェット記録媒体。

【0012】4. 支持体上のインクジェット受像層中に、上記一般式(3)を少なくともその構成単位として有する化合物を有することを特徴とするインクジェット記録媒体。

【0013】5. 一般式(3)のgの値が1~24mol%であることを特徴とする前記4記載のインクジェット記録媒体。

【0014】本発明を更に詳しく説明する。本発明の一般式(1)において、Rは、脂肪族又は芳香族基を表す。脂肪族基は、直鎖状、分岐状又は環状モノー、ジ-

又はポリ基であり、これらは炭素原子数1~22、特に好ましくは1~16を有するものである。その際、脂肪族基は、置換されていないか、又は反応条件下で不活性である基によって置換されている。不活性な基としては、例えばアリール残基、例えばナフチル基、フェニル基等を挙げることができる。これらは置換されていないか、又は好ましくは炭素原子数1~6、特に好ましくは1~4のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、ネオペンチル基又はヘキシル基によって置換されるか、又は、好ましくは炭素原子数1~6、特に好ましくは1~4のアルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、イソペンチルオキシ基又はヘキシルオキシ基によって置換されるか、又は、ハロゲンによって置換されている。芳香族基はベンジル基、フタル基、ナフチル基、ビリジン基等である。a、b、cはそれぞれ、mol比で、 $0.05 < 2c / (a + b + 2c) < 0.32$ となる値である。

【0015】本発明に用いられる一般式(1)を少なくともその構成単位として有する化合物は、酢酸ビニルを重合した後、高アルカリ下で加水分解し、得られてたポリビニルアルコールを、硫酸ナトリウムの存在下、硫酸酸性のなかで、アルデヒドを反応させることが合成される。

【0016】本発明でいうアルデヒドとはアルデヒドそれ自体、そのヘミアセタール又はその完全なアセタールを意味する。アルデヒドは、それぞれの場合1個又はそれ以上のアルデヒド基又はヘミアセタールもしくはアセタール基を有する脂肪族又は芳香族アルデヒドであってよい。脂肪族アルデヒドは、直鎖状、分岐状又は環状モノー、ジ-又はポリアルデヒドであり、これらは炭素原子数1~22、特に好ましくは1~16を有するものが好ましい。その際アルキル鎖は置換されていないか、又は反応条件下で不活性である基によって置換されている。不活性な基としては、例えばアリール残基、例えばナフチル基、フェニル基等を挙げることができる。これらは置換されていないか、又は好ましくは炭素原子数1~6、特に好ましくは1~4のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、ネオペンチル基又はヘキシル基によって置換されるか、又は、好ましくは炭素原子数1~6、特に好ましくは1~4のアルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、イソペンチルオキシ基又はヘキシルオキシ基によって置換されるか、又は、ハロゲンによって置換されている。芳香族アルデヒドは1個又はそれ以上のアルデヒド基が例えばフェニル基、ナフチル基又はビリジル基中の芳香族炭素原子に直接結合しているアルデヒド、例えばベンズアルデヒド、フタルアルデヒド、ナフチルアルデヒド、ビリジンアルデヒド又はビリジンジアルデヒドである。この中でも、ホルムアルデヒド、ブチルアルデヒドが好ましい。

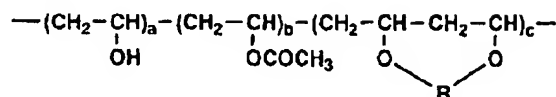
【0017】アセタール化度は、樹脂を水溶化させる観点から5～35mol%とすることが好ましい。

*【0019】

【化4】

【0018】具体的には、以下のような化合物である。*

一般式(1)



化合物	a	b	c	R
1	69	1	15	ブチル
2	79	1	10	ブチル
3	89	1	5	ブチル
4	78	12	5	ブチル
5	88	2	5	メチレン
6	68	2	15	メチレン
7	85	1	7	ベンジル

a,b,cはそれぞれモル比を表す。

【0020】ブチルアルデヒドを用いた化合物は、積水化学工業(株)より“エスレックKW”という名称で市販されている。

【0021】さらに詳しくは、アセタール化度 8 ± 3 mol%のものとして“エスレックKW-10”が、アセタール化度 9 ± 2 mol%のものが“エスレックKW-1”として、アセタール化度 30 ± 3 mol%のものとして“エスレックKW-3”として、市販されている。

【0022】本発明の一般式(2)で表される化合物において、d、e、fは、0以外の任意の数を表す。本発明に用いられる一般式(2)を少なくともその構成単位として有する化合物は、ビニルエステルとエチレンとの共重合体を酸化するにより得られる。ビニルエステルとしては、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどが挙げられるが、酢酸ビニルが好ましい。

【0023】本発明に用いられる一般式(2)記載の化合物は、本発明の効果を損なわない範囲で、エチレン性不飽和単量体を共重合したものでも良い。このようなエチレン性不飽和単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、(無水)フタル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、トリメチルー(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メ

チルプロパンスルホン酸及びそのナトリウム塩、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。また、チオール酢酸、メルカプトプロピオン酸などのチオール化合物の存在下で、酢酸ビニルなどのビニルエステル系単量体とエチレンを共重合し、それを酸化するすることによって得られる末端変性PVAも用いることができる。本発明に用いられる一般式(2)記載の化合物は、エチレンのみによる変性が最も好ましい。本発明に用いられる一般式(2)記載の化合物の水溶性もしくは水分散性の点などから、エチレン以外のモノマーにより一般式(2)記載の化合物をさらに変性する場合には、該モノマーの含有量は2.0モル%未満が好ましく、1.0モル%未満がより好ましく、0.5モル%未満がさらに好ましい。また、本発明に用いられる一般式(2)記載の化合物の酸化度は、エチレン含有量にもよるが50モル%以上が好ましく、90モル%以上がより好ましく、95モル%以上がさらに好ましい。また、本発明に用いられる一般式(2)記載の化合物の重合度は、100～8000の範囲が好ましく、300～2000がより好ましい。

【0024】このような化合物は、(株)クラレより“クラレRSポリマー”という名称で、市販されている。

る。完全酸化のタイプとしてRS-4105、RS-110、RS-113、RS-2117が、それよりも若干酸化度の低いものとして、RS-613、RS-613H、RS-613L、RS-617、RS-617H、RS-617Lが挙げられる。

【0025】本発明の一般式(3)において、Rは、一般式(1)のRと同義の脂肪族又は芳香族基を表す。脂肪族基は、直鎖状、分岐状又は環状モノ、ジ-又はポリ基であり、これらは炭素原子数1~22、特に好ましくは1~16を有するものである。その際、脂肪族基は、置換されていないか、又は反応条件下で不活性である基によって置換されている。不活性な基としては、例えばアリール残基、例えばナフチル基、フェニル基等を挙げることができる。これらは置換されていないか、又は好ましくは炭素原子数1~6、特に好ましくは1~4のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、ネオペンチル基又はヘキシル基によって置換されるか、又は、好ましくは炭素原子数1~6、特に好ましくは1~4のアルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、イソペンチルオキシ基又はヘキシルオキシ基によって置換されるか、又は、ハロゲンによって置換されている。芳香族基はベンジル基、フタル基、ナフチル基、ピリジン基等である。gは0以外の任意の数であり、h、i、jはそれぞれ、mol比で、 $0.05 < 2j / (h + i + 2j) < 0.32$ となる値である。

【0026】本発明に用いられる一般式(3)を少なくともその構成単位として有する化合物は、本発明に用いられる一般式(2)の化合物を出発原料とし、本発明に用いられる一般式(1)記載の化合物と同様な方法でアセタール化することで製造することが出来る。

【0027】本発明の記録媒体は、支持体上に、インクジェット受像層を設けることにより得られる。本発明のインクジェット記録媒体に用いられる支持体は、非吸水性支持体が好ましく、透明支持体あるいは不透明支持体がある。透明支持体としては、例えば、ポリエステル系樹脂、シアセレート系樹脂、トリアセレート系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリイミド系樹脂、セロハン、セルロイド等の材料からなるフィルム等が挙げられ、中でもOHPとして使用されたときの輻射熱に耐える性質のものが好ましく、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。このような透明な支持体の厚さとしては、約10~200 μ mが好ましい。透明支持体のインクジェット受像層側およびバック層側には公知の下引き層を設けることが、インクジェット受像層やバック層と支持体との接着性を改良する観点から好ましい。

【0028】また、透明である必要のない場合に用いる支持体としては、例えば、基紙の少なくとも一方に白色顔料等を添加したポリオレフィン樹脂被覆層を有する樹

脂被覆紙(いわゆるRCペーパー)、ポリエチレンテレフタレートに白色顔料を添加したホワイトベットの好ましい。

【0029】上記支持体とインクジェット受像層の接着強度を大きくする等の目的で、インクジェット受像層の塗布に先立って、支持体にコロナ放電処理や下引処理等を行うことが好ましい。さらに、本発明の記録媒体は必ずしも無色である必要はなく、着色された記録媒体であってもよい。

10 【0030】支持体としては、普通紙、塗工紙、ラミネート紙等の紙支持体や、合成紙、ポリエチレンやポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエステルなどのプラスチックフィルムをあげることが出来るが、このなかでもポリエステルフィルムが好ましい。

【0031】ポリエステルとは、特に限定されるものではないが、ジカルボン酸成分とジオール成分を主要な構成成分とするフィルム形成性を有するポリエステルである。ポリエステルの中でも透明性、機械的強度、寸法安定性などの点から、ジカルボン酸成分として、テレフタル酸、ジオール成分として、エチレングリコール及び/または1,4-シクロヘキサジメタノールを主要な構成成分とするポリエステルが好ましい。中でも、ポリエチレンテレフタレートを主要な構成成分とするポリエステルや、テレフタル酸と2,6-ナフタレンジカルボン酸とエチレングリコールからなる共重合ポリエステル、およびこれらのポリエステルの二種以上の混合物を主要な構成成分とするポリエステルが好ましい。本発明に用いられるポリエステルには、酸化防止剤が含有されていても良い。

30 【0032】次に、本発明で用いることの出来るポリエステルフィルムの製造方法について説明する。未延伸シートを得る方法および縦方向に一軸延伸する方法は、従来公知の方法で行うことができる。例えば、原料のポリエステルをペレット状に成型し、熱風乾燥または真空乾燥した後、溶融押し出し、Tダイよりシート状に押し出し、静電印加法などにより冷却ドラムに密着させ、冷却固化させ、未延伸シートを得る。次いで、得られた未延伸シートを複数のロール群および/または赤外線ヒーターなどの加熱装置を介してポリエステルのガラス転移温度(Tg)からTg+100℃の範囲内に加熱し、一段または多段縦延伸する方法である。延伸倍率は、通常2.5倍~6倍の範囲で、続く横延伸が可能な範囲とする必要がある。シートが多層構成の場合の延伸温度の設定は各構成層のポリエステルのTgのなかで最も厚い層のポリエステルのTgを基準にすることが好ましい。

40 【0033】この際、ポリエステルの積層する場合も、従来公知の方法でよい。例えば、複数の押し出し機およびフィードブロック式ダイあるいはマルチマニフォールド式ダイによる共押し出法、積層体を構成する単層フィルムまたは積層フィルム上に積層体を構成するその他の樹脂を

押出機から溶融押し出し、冷却ドラム上で冷却固化させる押出ラミネート法、積層体を構成する単層フィルムまたは積層フィルムを必要に応じてアンカー剤や接着剤を介して積層するドライラミネート法などが挙げられる。中でも、製造工程が少なくすみ、各層間の接着性が良好な共押出法が好ましい。

【0034】次に、上記の様に得られた縦方向に一軸延伸されたポリエステルフィルムを、 $T_g \sim T_m - 20^\circ\text{C}$ の温度範囲内で、横延伸し、次いで熱固定する。横延伸倍率は通常3～6倍であり、また、縦、横延伸倍率の比は、得られた二軸延伸フィルムの物性を測定し、好ましい特性を有するように適宜調整する。本発明の場合、巾方向の弾性率が長手方向の弾性率より大きくなるようにする。使用目的に応じて変化させても良い。この時、2つ以上に分割された延伸領域で温度差を1～50℃の範囲で順次昇温しながら横延伸すると巾方向の物性の分布が低減でき好ましい。さらに横延伸後フィルムを、その最終横延伸温度以下で $T_g - 40^\circ\text{C}$ 以上の範囲に、0.01～5分間保持すると巾方向の物性の分布がさらに低減でき好ましい。

【0035】熱固定はその最終横延伸温度より高温で、 $T_m - 20^\circ\text{C}$ 以下の温度範囲内で通常0.5～300秒間熱固定する。この際、2つ以上に分割された領域で温度差を1～100℃の範囲で順次昇温しながら熱固定することが好ましい。

【0036】熱固定されたフィルムは通常 T_g 以下まで冷却され、フィルム両端のクリップ把持部分をカットし巻き取られる。この際、最終熱固定温度以下、 T_g 以上の温度範囲内で、巾方向及び／または長手方向に0.1～10%弛緩処理することが好ましい。また、冷却は、最終熱固定温度から T_g までを、毎秒100℃～10℃の冷却速度で徐冷することが好ましい。冷却、弛緩処理する手段は特に限定はなく、従来公知の手段で行えるが、特に複数の温度領域で順次冷却しながら、これらの処理を行うことが、フィルムの寸法安定性向上の点で好ましい。

【0037】これら熱固定条件、冷却、弛緩処理条件のより最適な条件は、フィルムを構成するポリエステルにより異なるので、得られた二軸延伸フィルムの物性を測定し、好ましい特性を有するように適宜調整することにより決定すればよい。

【0038】次に、本発明に係るインクジェット受像層について説明する。本発明のインクジェット記録媒体は、支持体上に設けられたインクジェット受像層が親水性バインダーを有し、インクジェット記録時にインクジェット受像層が膨潤してインクを受容する膨潤型インクジェット記録媒体である場合と、インクジェット受像層が無機顔料及び少量の親水性バインダーを有する空隙層を形成している空隙型のインクジェット記録媒体の場合のいずれにも適用できる。本願のインクジェット受像層

とは、インクを吸収する層はすべてを含み、他に別の機能を有していてもよい。

【0039】しかしながら近年高インク吸収性が益々要求されており、特に空隙型のインクジェット受像層であることは画質や記録後の乾燥性或いは皮膜の耐水性の面から好ましい。

【0040】本発明に係るインクジェット受像層は、空隙率10～80%を有する層であり、これは、平均1次粒子径が5～150nm以下の無機微粒子や有機微粒子と水溶性高分子を主成分として含有する層であり、微粒子と水溶性高分子の質量比はおおむね1/1以上であるが、好ましくは、4/1～20/1である。以下特に好ましい空隙型のインクジェット受像層について説明する。上記無機微粒子の例としては、例えばシリカ粒子、アルミナ水和物、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレイ、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ペーサイト、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料等を挙げることが出来る。無機微粒子の好ましい例としては、例えばシリカ粒子やアルミナ水和物を挙げることが出来る。

【0041】シリカ粒子は製造法により湿式法と乾式法に大別される。湿式法はケイ酸塩の酸分解により活性シリカを生成し、これを適度に重合させ凝集沈降させ含水シリカを得る方法が主流である。一方の乾式法シリカは、ハロゲン化珪素の高温気相加水分解による方法（火炎加水分解法）、ケイ砂とコークスを電気炉中でアークにより加熱還元気化し、これを空気で酸化する方法（アーク法）で無水シリカを得る方法が主流である。無水珪酸（無水シリカ）の場合に特に空隙率が高く好ましい。

【0042】アルミナ水和物としては、市販のもの、あるいはアルミニウムアルコキシドの加水分解やアルミン酸ナトリウムの加水分解などを用いた公知の方法によって製造されたものを用いることができる。その粒子形状は繊維状または針状、板状、紡錘状等に限定されず、また、配向性の有無も問わない。更に、アルミナ水和物は、透明性、光沢性、染料定着性の高いもので、且つ被膜形成時にクラック等が入らず、塗工性の良いものである。工業的に市販されているものとしては、例えば、触媒化成工業社製の「カタロイドAS-2」、「カタロイドAS-3」、日産化学社製の「アルミナゾル-520」等が挙げられる。また、無配向性アルミナ水和物を調製するには、例えば、アルミニウムアルコキシドの加水分解・解膠法及び硝酸アルミニウムとアルミン酸ナトリウムによる加水分解・解膠法を用いることができる。

【0043】この様な無機微粒子は、1次粒子のまま用いても、また、2次凝集粒子を形成した状態で使用することもできるが、優れた光沢性を得る観点から被膜中で0.1~0.01 μ mのサイズに成るような無機微粒子を使用することが好ましい。

【0044】本発明においては、低コストであることや高い反射濃度が得られる観点から低屈折率の微粒子であることが好ましく、表面がアニオン性の無機微粒子がより好ましい。

【0045】表面がカチオン性の無機微粒子としては、カチオン表面処理された気相法シリカ、カチオン表面処理されたコロイダルシリカおよびアルミナ、コロイダルアルミナ、擬ペーライト等も用いることができる。

【0046】有機微粒子としては好ましくは疎水性ポリマー微粒子をあげることができる。ポリマー微粒子としては、粒径が0.05 μ m~数 μ mのポリマー粒子で、好ましくは樹脂の水分散物を挙げることができる。樹脂の水分散物としては、アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、ゴム類、ポリ酢酸ビニル類、ポリビニルアルコール変性物、セルロースエステル類、ポリウレタン類、ポリ塩化ビニル類、ポリ塩化ビニリデン類等をあげることができる。

【0047】これらの樹脂のうち、活性メチレン基を有する樹脂やカチオン性基を有する樹脂が好ましく用いることができる。

【0048】活性メチレン基を有する樹脂としては、活性メチレン基を有するエチレン性不飽和モノマーから誘導される繰り返し単位とメタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、マレイン酸エステル、ジエン類から選ばれるエチレン性不飽和モノマーから誘導される繰り返し単位を有するポリマーを挙げることができる。

【0049】活性メチレン基を有するエチレン性不飽和モノマーから誘導される繰り返し単位エチレン性不飽和モノマーと共重合可能なモノマーとしては、アルキルアクリレート（例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、iso-ノニルアクリレート、n-ドデシルアクリレートなど）、アルキルメタクリレート（例えば、n-ブチルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、iso-ノニルメタクリレート、n-ドデシルメタクリレートなど）、ジエン類（例えばブタジエン、イソプレン）などを挙げることができる。活性メチレン基を有するモノマーやポリマーラテックスの種類やその合成法については上記の他米国特許第3,459,790号、同3,619,195号、同3,929,482号、同3,700,456号、西独特許第2,442,165号、欧州特許第13,147号、特開昭50-73625号、同50-146331号等の記載を参考に行うことができ

る。

【0050】ポリマー微粒子を乳化重合する際に乳化剤としての水溶性ポリマーを用いてもよく、水溶性ポリマーとしては、天然ポリマーあるいは半合成的な水溶性ポリマーなども含み、これらの例としてアルギン酸またはその塩、デキストラン、デキストラン硫酸塩、グリコーゲン、アラビアゴム、アルブミン、寒天、でんぶん誘導体、カルボキシメチルセルロースまたはその塩、ヒドロキシセルロース、セルロース硫酸エステル等を挙げることができるが、これらの誘導体も使用できる。

【0051】乳化重合においては、その目的に応じて、重合開始剤、濃度、重合温度、反応時間などを幅広く、かつ、容易に変更できることはいうまでもない。また、乳化重合反応は、モノマー、界面活性剤、水溶性ポリマー、媒体を予め容器に全量入れておき、開始剤を投入して行ってもよいし、必要に応じて各成分の一部あるいは全量を滴下しながら重合を行ってもよい。

【0052】これらのポリマー微粒子は、ラテックス重合で作製する以外に、樹脂を水中に分散したり、水中で自己乳化したり、懸濁重合法により得ることができる。また、これらの樹脂の分散物は、単独で用いても複数の種類を用いても良い。

【0053】本発明の一般式(1)~(3)で表される化合物は、インクジェット受像層のバインダーとして用いられる。さらに本発明の効果を損なわない程度に、親水性バインダーとしてポリビニルアルコール、ゼラチン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリウレタン、デキストラン、デキストリン、カラーギーナン(κ , ι , λ 等)、寒天、プルラン、水溶性ポリビニルブチラール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等を含有してもかまわない。

【0054】併用する親水性バインダーとしては、ポリビニルアルコールが好ましい。本発明で好ましく用いられるポリビニルアルコールには、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られる通常のポリビニルアルコールの他に、末端をカチオン変性したポリビニルアルコールやアニオン性基を有するアニオン変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールも含まれる。

【0055】酢酸ビニルを加水分解して得られるポリビニルアルコールは平均重合度が1000以上のものが好ましく用いられ、特に平均重合度が1500~5000のものが好ましく用いられる。

【0056】ケン化度は70~100%のものが好ましく、80~99.5%のものが特に好ましい。

【0057】カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば特開昭61-10483号に記載されているような、第1~3級アミノ基や第4級アンモニウム基を上記ポリビニルアルコールの主鎖または側鎖中に有するポリビニルアルコールであり、カチオン性基を有するエ

チレン性不飽和単量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得られる。

【0058】カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えばトリメチル（2-アクリルアミド-2, 2-ジメチルエチル）アンモニウムクロライド、トリメチル（3-アクリルアミド-3, 3-ジメチルプロピル）アンモニウムクロライド、N-ビニルイミダゾール、N-ビニル-2-メチルイミダゾール、N-（3-ジメチルアミノプロピル）メタクリルアミド、

ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、トリメチル（2-メタクリルアミドプロピル）アンモニウムクロライド、N-（1, 1-ジメチル-3-ジメチルアミノプロピル）アクリルアミド等が挙げられる。

【0059】カチオン変性ポリビニルアルコールのカチオン変性基含有単量体の比率は、酢酸ビニルに対して0.1～10モル%、好ましくは0.2～5モル%である。

【0060】アニオン変性ポリビニルアルコールは例えば、特開平1-206088号公報に記載されているようなアニオン性基を有するポリビニルアルコール、特開昭61-237681号、および同63-307979号公報に記載されているような、ビニルアルコールと水溶性基を有するビニル化合物との共重合体及び特開平7-285265号公報に記載されているような水溶性基を有する変性ポリビニルアルコールが挙げられる。

【0061】本発明の受像層用のバインダーとしては、上述した本発明の一般式（1）～（3）で表される化合物と共に、有機高分子もしくは、無機高分子を混合してもかまわない。混合できる有機高分子としては、好ましくは架橋したゼラチンが用いられるが、それ以外の架橋した親水性高分子も用いることができる。例えば、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル等のごときセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、セルロース硫酸エステル、デキストリン、デキストラン、デキストラン硫酸塩などの糖誘導体、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは、共重合体の如き多種の合成親水性高分子の架橋体を用いることができる。ゼラチンとしては、石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンを併用してもよく、さらにゼラチンの加水分解物、ゼラチンの酵素分解物をもちいることもできる。親水性は、吸水することによって見かけの体積が増加すれば特に限定されないが、好ましくは、見かけの体積増加率が1.2倍以上さらに好ましくは、1.4倍以上である。これらの親水性樹脂は架橋剤をもちいたり、高分子の自己架橋で架橋されてもかまわない。

【0062】インクジェット受像層に用いられる無機微粒子の添加量は、要求されるインク吸収容量、空隙層の空隙率、無機微粒子の種類、親水性バインダーの種類に大きく依存するが、一般には記録媒体1m²当たり、通常5～30g、好ましくは10～25gである。

【0063】また、インクジェット受像層に用いられる無機微粒子と親水性バインダーの比率は質量比で通常2:1～20:1であり、特に3:1～10:1であることが好ましい。

【0064】本発明のインクジェット記録媒体は、酸化防止剤を用いることが出来る。酸化防止剤としては、ポリアルキレンポリアミン・ジシアンジアミド系重縮合物及びホルマリン・ジシアンジアミド系縮合物で、ポリアルキレンポリアミンとジシアンジアミドの重縮合物である。ポリアルキレンポリアミンとしてはジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、イミノビスプロピルアミンおよびこれらの塩酸塩、硫酸塩、酢酸塩等が挙げられる。また、ホルマリン・ジシアンジアミド系縮合物はホルマリンとジシアンジアミドとのメチロール化反応により得られる重縮合物である。

【0065】本発明のインクジェット記録媒体は、光沢性に優れ、高い空隙率を皮膜の脆弱性を劣化させずに得るために、前記親水性バインダーが硬膜剤により硬膜されていることが好ましい。

【0066】硬膜剤は、一般的には前記親水性バインダーと反応し得る基を有する化合物あるいは親水性バインダーが有する異なる基同士の反応を促進するような化合物であり、親水性バインダーの種類に応じて適宜選択して用いられる。

【0067】硬膜剤の具体例としては、例えば、エポキシ系硬膜剤（ジグリシジルエチルエーテル、エチレンジグリシジルエチルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ジグリシジルシクロヘキサン、N, N-ジグリシジル-4-グリシジルオキシアニリン、ソルビトールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル等）、アルデヒド系硬膜剤（ホルムアルデヒド、グリオキザール等）、活性ハロゲン系硬膜剤（2, 4-ジクロロ-4-ヒドロキシ-1, 3, 5-ス-トリアジン等）、活性ビニル系化合物（1, 3, 5-トリシアクリロイル-ヘキサヒドロ-ス-トリアジン、ビスビニルスルホンメチルエーテル等）、ほう酸およびその塩、ほう砂、アルミ明礬多価イソシアネート化合物は、分子中に2個以上のイソシアネート基を有するものであり、例えば、トリレンジイソシアネート（TDI）；水素化TDI；トリメチロールプロパン-TDIアダクト（例えばバイエル社製、商品名：Desmodur L）；トリフェニルメタントリイソシアネート；メチレンビスジフェニルイソシアネート（MDI）；水素化MDI；重合MDI；ヘキサメチ

レンジイソシアネート；キシリレンジイソシアネート；4, 4-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート等があげられる。その他、ポリオールに過剰のポリイソシアネートで予めポリマー化した末端基がイソシアネート基を持つプレポリマー等が挙げられる。

【0068】上記硬膜剤の使用量は親水性バインダーの種類、硬膜剤の種類、無機微粒子の種類や親水性バインダーに対する比率等により変化するが、通常親水性バインダー1g当たり5～500mg、好ましくは10～300mgである。上記硬膜剤は、本発明の水インクジェット受像層形成用水溶性塗布液を塗布する際に、該塗布液中に添加してもよく、あるいは予め硬膜剤を含有する塗布液を塗布してある支持体上に、本発明のインクジェット受像層形成用水溶性塗布液を塗布しても良い。また、本発明のインクジェット受像層形成用水溶性塗布液（硬膜剤非含有）を塗布・乾燥した後で硬膜剤溶液をオーバーコートするなどして供給することができるが、これらの中で、製造効率の観点から、本発明のインクジェット受像層形成用水溶性塗布液中に硬膜剤を添加して塗布する方法が好ましい。

【0069】本発明のインクジェット記録媒体のインクジェット受像層および必要に応じて設けられるその他の層には、前記以外に各種の添加剤を添加することが出来る。中でも、カチオンポリマーはプリント後の文字や画像の耐水性、耐湿性を改良することができ好ましく用いられる。カチオンポリマーとしては1級～3級アミノ基及び4級アンモニウム塩を有するポリマーが用いられるが、経時での変色や耐水性の劣化が少なく、染料の定着能が高いこと等から4級アンモニウム塩を有するカチオンポリマーが好ましい。好ましいカチオンポリマーは上記4級アンモニウム塩を有するモノマーの単体重合体やその他のモノマーとの共重合体として得られる。カチオン性の水溶性ポリマーはインクジェット記録媒体1m²当たり通常0.1～10g、好ましくは0.2～5gの範囲で用いられる。

【0070】前記以外に、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル類、ポリメタクリル酸エステル類、ポリアクリルアミド類、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、またはこれらの共重合体、尿素樹脂、またはメラミン樹脂等の有機ラテックス微粒子、カチオンまたは非イオンの各種界面活性剤、特開昭57-74193号公報、同57-87988号公報及び同62-261476号公報に記載の紫外線吸収剤、特開昭57-74192号、同57-87989号公報、同60-72785号公報、同61-146591号公報、特開平1-95091号公報及び同3-13376号公報等に記載されている退色防止剤、特開昭59-42993号公報、同59-52689号公報、同62-280069号公報、同61-242871号公

報および特開平4-219266号公報等に記載されている蛍光増白剤、硫酸、リン酸、クエン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等のpH調整剤、消泡剤、防腐剤、増粘剤、帯電防止剤、マット剤等の公知の各種添加剤を含有させることもできる。

【0071】インクジェット受像層は2層以上から構成されていてもよく、この場合、それらのインクジェット受像層の構成はお互いに同じであっても異なっても良い。

【0072】インクジェット受像層は任意の方法で形成することができるが、水媒体の塗布液をコーティング後乾燥して得ることができる。コーティング方法としては、ブレードコーター塗布法、リバースローラー塗布法、エアードクター塗布法、ナイフコーター塗布法、スクイズコーター塗布法、バーコーター塗布法、カーテン塗布法、押し出し塗布法、スライドホッパー塗布法等を用いることができる。乾燥条件は特に限定されないが、好ましくは塗膜面の温度が樹脂のガラス転移温度以下が好ましい。また、塗布直後に塗膜面を冷却後乾燥しても良い。乾燥後の層の厚さは、5～100μmが好ましく、単層あるいは多層コーティングで形成してもよい。多層の場合は、全く同じ組成物からなる塗布液を重層塗布して形成しても組成が異なる塗布液を重層して形成してもよい。多層の形成では、一層塗布乾燥後にさらに塗布乾燥する逐次塗布でも良いし、同時塗布しても良い。以下に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

【0073】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0074】合成例

純水が3240g入った内容積4Lの4つ口フラスコ（攪拌翼、温度計、冷却管付き）に、ポリビニルアルコール（株式会社クラレ PVA-117）を360g、攪拌翼を回しながら、添加し攪拌しながらさらに4つ口フラスコの内温度が95℃となるように加温し、95±1℃を保持しながら、3時間攪拌して、溶解した。これを、室温まで冷却し、この中へ、硫酸を濃度が0.9mol%となるように加えた。この時、水酸基含量は99.5mol%でアセチル化された水酸基含量は0.5mol%であった。

【0075】「アセタール化」これを、6分割し、アセトアルデヒドの量を変え、40℃で20時間反応を続けた。得られた反応物のうち、溶解している物は、多量のアセトン中に投入して、樹脂を析出させ、沈降物を濾過し、さらにアセトンでよく洗い乾燥させた。また、沈殿している物はそのまま、沈殿を取り出し、純水で良く洗い乾燥させた。

【0076】得られた樹脂の、FT-IRで水酸基の吸収強度を測定し、アセタール化していないポリビニルアルコール樹脂の水酸基の吸収強度と比較することで、ア

セタール化度を求めた。得られた樹脂のアセタール化度はそれぞれ0%（アセタール化していない）、5、12、24、31、40%であった（それぞれ1-1、1-2、1-3、1-4、1-5、1-6とする）。それぞれの樹脂を、再度5%濃度となるように、95℃の純水中に3時間溶解させたところ、1-6のサンプルは、水に溶解しなかった。（1-6は使用せず。）

実施例1

「塗布液の調製」カチオンポリマー（トリメチルアミノ*

塗布液1

分散液-1

一般式(1)の化合物(表1記載)

ホウ酸 5%水溶液

「記録媒体の作製」厚さ170g/m²の原紙の両面をポリエチレンで被覆したポリエチレンコート紙（インクジェット受像層側のポリエチレン中の8質量%のアナターゼ型酸化チタン含有；インクジェット受像層側に0.05g/m²のゼラチン下引き層、反対側にTgが約80℃のラテックス性ポリマーをバック層0.2g/m²として有する）に、湿潤膜厚が210μmになるように、上述した塗布液1をスライドホッパーで塗布し、塗布直後に0℃に保たれた冷却ゾーンで20秒間冷却後、60℃の風で3分間乾燥し記録媒体1~5を得た。得られたインクジェット記録媒体について下記の測定方法によって評価し結果を表1に示す。

【0078】実施例2

160g/m²の写真用原紙の両面をポリエチレンで被覆した紙支持体（記録面側には、厚さ35μmのアナターゼ型二酸化チタンを13質量%含有するポリエチレン層が形成されており、裏面側には厚みは25μmでポリエチレン層が形成され、その上にTg=65℃のアクリル系ラテックス樹脂を固形分として0.6g/m²及び平均粒径が約13μmのシリカをマト剤として0.3g/m²含有するバック層が形成されている。）を用意した。

【0079】〈塗布液2の作製〉純水900ml中に、1次粒子の平均粒径が約12nmの気相法により合成された微粒子シリカ粉末（QS-20：（株）トクヤマ社製）180gを高速ホモジナイザーで攪拌しながら添加しシリカ水分散液を作製した。次に、このシリカ水分散液中に、媒染剤a（カチオン媒染剤）の25%水溶液を100ml添加し、30分間高速ホモジナイザーで分散して青白い澄明な分散液を得た。

【0080】

【化5】

*エチルメタクリレートと、メタクリル酸ヒドロキシエチルの3/1共重合体の25%水溶液75gに気相法シリカ（日本アエロジル株式会社製：アエロジル300）の16%水分散液を840g添加し1000mlに仕上げ、高圧ホジナイザー（三和機械株式会社製）で分散した（分散液-1）。分散液-1を用いて以下の組成からなる塗布液を40℃で作製した。

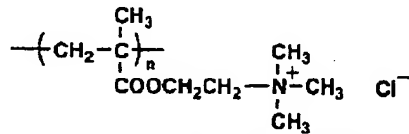
【0077】

620ml

270ml

50ml

媒染剤a



20 【0081】得られた分散液に、平均重合度が500でケン化度が98%の一般式(2)に該当する化合物（RS-4105；クラレ社製）10%水溶液を1ml添加し、更に、平均重合度が1700でケン化度が98%の一般式(2)に該当する化合物（RS-2117；クラレ社製）水溶液530mlを徐々に添加した。次いで、硬膜剤として4%ほう酸水溶液40mlを添加し、また、20mlのエタノールを添加し、更に、10%ゼラチン水溶液を50ml加えて空隙型のインクジェット受像層を形成する塗布液2を作製した。

30 【0082】〈記録媒体6の作製〉40℃に加熱した塗布液2を、上記の両面をポリエチレンで被覆した紙支持体の記録面側に湿潤膜厚が260μmになるように塗布し、塗布皮膜温度が15℃以下になるように冷却した（20秒間）。次いで、25℃の風を60秒間、30℃の風を60秒間、40℃の風を60秒間、50℃の風を120秒間、更に35℃の風を60秒間順次吹き付けて乾燥し、更に、25℃、相対湿度50%の雰囲気中を120秒間通過させて調湿して記録媒体6を作製し、実施例1と同様に評価し結果を表1に示す。

40 【0083】実施例3

実施例2のRS-2117の代わりに、RS-2117をブチルアルデヒドを用いてアセタール化度が30mol%となるように、実施例1の方法で変性したものを用い、実施例2と同様にして記録媒体7を作製し、実施例1と同様に評価し結果を表1に示す。

【0084】評価

<耐指紋性>得られた試料を、23℃55%の環境で、24時間調湿した後、表面に手を押し当て、その後、MJ-900C（エプソン社製インクジェットプリンター）で黒べたを印刷し、印字表面を以下の基準で評価し

た。

5. 手で触った部分も特に問題なく印刷できている

4. ごくわずか指の跡が見える

3. ごくわずか指紋の跡が見える

2. 指紋の跡が見える

1. 手全体の跡が見える。

【0085】<さばき性>得られた試料を、23℃80%の環境で、24時間調湿した後、10枚ずつ重ねたものを10組作りMJ-900C（エプソン社製インクジェットプリンター）で100枚搬送し、一枚ずつ問題なく搬送できた数を以下の基準で評価した。

5. 100枚とも無事搬送できた

4. 98枚以上搬送できた

*

区分	比較例	本発明					
試料	1	2	3	4	5	6	7
化合物	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	RS-4105 RS-2117	RS-4105と RS-2117の ブチルアセタール
耐指紋性	2	4	4	5	5	4	5
さばき性	2	4	4	4	4	5	5
耐べたつき性	0	300	500	500	500	500	500

【0088】表1から、本発明の試料は、指紋の付きにくく、しかも耐水性の高いインクジェット記録媒体であることが判る。

【0089】

※

* 3. 95枚以上搬送できた

2. 90枚以上搬送できた

1. 無事搬送できたのは、90枚未満。

【0086】<耐べたつき性>得られた試料を、23℃55%の環境で、24時間調湿した後、表面に手を押し当て、その後、MJ-900C（エプソン社製インクジェットプリンター）で黒べたを2枚印刷し、印字後すぐに、印刷面同士を接触させ、（500g、300g、100g、重りなし）重りを載せ24時間放置し、表面はがれなかった重さを表に記載した。

【0087】

【表1】

※【発明の効果】本発明により、水系で塗布製造でき、しかも、指紋の付きにくく、かつ耐水性の高いインクジェット記録媒体を得た。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
C08F 18/08

識別記号

FI
B41J 3/04

テマコード (参考)

101Y

(72)発明者 倉地 育夫
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社
社内

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC06
2H086 BA15 BA34 BA41
4J100 AA02Q AG04P HA09 HA43
HC17 JA07